Die Cyanide des Wolframs.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

EITEL DEHN

AUS BERLIN.

Tag der Promotion: 24. März 1915.

8 9

Referenten:

Geh. Rat Dr. Beckmann.

Geh. Rat Dr. Gabriel.

DRUCK VON CARL SIEBERT'S BUCHDRUCKEREI, ELSASSERSTR. 54.

Einleitung.

Die metallischen Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, das Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran zeichnen sich durch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Verbindungen verschiedener Wertigkeitsstufen aus. Sieht man von der Valenz in den peroxydierten Säuren ab, die noch nicht in allen Fällen feststeht, so ergibt sich, dass die genannten Elemente vorwiegend in der äusserst beständigen sechswertigen Stufe auftreten; Verbindungen der fünfwertigen Elemente sind ebenfalls bei allen erwähnten Metallen, der vierwertigen dagegen nur beim Molybdän, Wolfram und Uran, der dreiwertigen bis vor kurzem nur beim Chrom, Molybdän und Uran und der zweiwertigen endlich nur beim Chrom, Molybdän und Wolfram mit mehr oder minder grosser Bestimmtheit in der Literatur beschrieben worden. In der sechsten Wertigkeitsstufe sind diese Elemente fast ausschliesslich elektronegativ und bilden starke Säurereste; in der fünften Wertigkeitsstufe zeigen sie meist amphotere Eigenschaften, während sie in den noch niedrigeren Stufen ausgesprochen basisch sind.

Die Verbindungen des niedrigwertigen Chroms sind experimentell meist leicht zugänglich. Vom Molybdän sind, wie weiter unten genauer ausgeführt werden wird, vor allem in den letzten Jahren zahlreiche Reduktionsverbindungen in gut charakterisierter Form erhalten worden. Ebenso bereitet die Darstellung reduzierter Uranverbindungen keine ungewöhnlichen Schwierigkeiten.

Beim Wolfram hat man in dieser Richtung nur geringe Fortschritte gemacht. Dies liegt daran, dass die beständigste Wolframverbindung, die Wolframsäure, sich ähnlich wie die Kieselsäure durch sehr geringe Löslichkeit auszeichnet und auch ihre Reduktionsprodukte in der Regel chemisch wenig aktiv sind und kolloidale Lösungen zu bilden pflegen.

Daher erstrecken sich unsere bisherigen Kenntnisse hauptsächlich auf Stoffe, die man aus sechswertigen Verbindungen durch Reduktion auf trockenem Wege erhalten hat. Diese Verbindungen haben sich jedoch meist nicht in reiner Form darstellen lassen, da bei der einzig möglichen Reinigungsmethode, der Sublimation, in der Regel Zersetzung eintrat. Infolgedessen hat man auf diesem Wege nur sehr wenige gut charakterisierte Verbindungen isoliert, die im Folgenden kurz zusammengestellt sind.

Reduktion von Wolframverbindungen auf trockenem Wege.

Durch Zusammenschmelzen von WO_3 mit Kohle im elektrischen Ofen entstehen die Wolframcarbide, die neuerdings in der Technik eine große Rolle spielen. Moissan[1]) hat auf diese Weise das W_2C erhalten, einen eisengrauen, außerordentlich harten und beständigen Körper, der Korund ritzt und von Säuren nur wenig angegriffen wird, und Williams[2]) das WC.

Vigoureux[3]) hat auf analoge Weise das Silicid W_2Si_3 erhalten, während Hönigschmidt[4]) auf aluminothermischem Wege WSi_2 dargestellt hat.

Stickstoff und Phosphor bilden zahlreiche Metalloidverbindungen mit dem Wolfram. So hat man die Nitride W_3N_2[5]) und W_2N_3[6]) durch Erhitzen sechswertiger Wolframverbindungen im Ammoniakstrom erhalten. Wöhler[7]) hat auf

---

[1]) Com. rend. 123, 13 (1896).

[2]) Com. rend. 126, 1722 (1898).

[3]) Com. rend. 127, 393 (1898).

[4]) Mhft. f. Chem. 28, 1017 (1907).

[5]) Uhrlaub, „Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff“ (Göttingen 1859, 30).

[6]) J. Chem. Soc. 55, 41 (1889).

[7]) Ann. 73, 190 (1850).

diesem Wege das Hexanitridamid $W_3N_6H_4$ und hieraus wieder durch Ueberleiten von Wasserstoff das Tetranitridamid $W_3N_4H_4$ dargestellt. Beide Verbindungen sind nach seiner Angabe durch Säuren und Alkalien unveränderlich; und doch ist es bisher nicht gelungen, diese Verbindungen auf nassem Wege zu gewinnen.

Auch die Phosphide W_4P_2)[1]), WP[2]), W_3P_4[3]) und WP_2[4]) sind recht beständig.

Von den zahlreichen niedrigwertigen Oxyden dagegen ist bisher nur das braune Wolframdioxyd WO_2 einigermaßen rein isoliert und mit Sicherheit analytisch definiert worden. Berzelius[5]) hat es durch Erhitzen von Wolframsäure WO_3 im Wasserstoffstrom bei 900—1100° dargestellt; auch durch Glühen[6]) eines getrockneten Breies von WO_3 mit einer organischen Hydroxylverbindung, wie Glyzerin oder Aethylenglykol, unter Luftabschluß soll fast reines WO_2 entstehen. Es ist im trockenen Zustande uubeschränkt haltbar, im feuchten dagegen oxydiert es sich leicht. In kalter Salz- und Schwefelsäure ist es schwer löslich; in starken Alkalien jedoch löst es sich anfänglich unter Wasserstoffentwicklung mit roter Farbe auf, gibt aber bald einen blauen Niederschlag, aus dem erst beim Kochen das entsprechende Wolframat entsteht. Derartige blaue Hydroxyde, wie wir eines eben beschrieben haben, fallen häufig aus; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die ihnen entsprechenden Oxyde auf trockenem Wege in reiner Form darzustellen; die dabei erhaltenen Produkte haben zu den verschiedensten Formeln zwischen WO_2 und WO_3 geführt. Dies könnte ein Zeichen steter Veränderlichkeit sein, so daß man es hier nur mit einem Gemisch von WO_2 und WO_3 zu tun hätte.

Die dem WO_2 entsprechende Schwefelverbindung WS_2 hinwiederum hat man in ziemlich reinem Zustand dargestellt. Man erhält das Schwefeldisulfid durch Schmelzen[7]) ent-

---

[1]) Ann. 79, 244 (1851).
[2]) Com. rend. 132, 32 (1901).
[3]) Ann. 79, 244 (1851).
[4]) Com. rend. 130. 915 (1900).
[5]) Pogg, Ann. 4, 147 (1825).
[6]) Pat. d. Westinghouse Metal Filament Lamp Co. 199107.
[7]) J. f. prakt. Chem. 54, 254 (1851).

sprechender Mengen Wolfram und Schwefel unter Luftabschluß oder durch Erhitzen[1]) von Wolframhexachlorid im Schwefelwasserstoffstrom bei 400° und ähnliche Methoden. Es ist ein sehr beständiges schwarzes Pulver.

Die Darstellung und Trennung der Halogenverbindungen des Wolframs verdanken wir fast ausschließlich den klassischen Arbeiten Roscoes.[2]) Wir kennen durch ihn die niedrigwertigen Chloride WCl_2, WCl_4 und WCl_5, die sämtlich durch Reduktion des Hexachlorides WCl_6 entstehen. Fast reines WCl_6 erhält man aus dem metallischen Wolfram durch Ueberleiten trockenen, völlig luftfreien Chlors bei dunkler Rotglut und wiederholtes Umsublimieren im Chlorstrom. Erhitzt man die schließlich noch in Schwefelkohlenstoff umkristallisierten, rotbraunen Kristalle im reinen Wasserstoffstrom auf etwa 300°, so zerfällt das WCl_6 in ein Gemisch von WCl_5 und WCl_4. Beide Körper trennt man durch Destillation im Kohlensäurestrom: das WCl_5 geht bei 275° über und erstarrt bei etwa 240° zu glänzenden, schwarzgrünen Nadeln, die mit Wasser anfänglich eine olivgrüne Lösung geben, aus welcher sich aber bald das bekannte blaue Hydroxyd abscheidet; das WCl_4 dagegen bleibt bei der Destillation als kristallinische graubraune Masse zurück, die bei stärkerem Erhitzen in WCl_2 und WCl_6 zerfällt, mit Wasser dagegen ein braunes Hydroxyd und eine grünbräunliche Lösung gibt, die bei Verdunstung im Vakuum Spuren von Kristallen zeigt. WCl_2 schließlich entsteht durch Wasserstoffreduktion bei höherer Temperatur, etwa bei der eines Zinkbades, als grauer Körper, der sich anfänglich unter bräunlicher Färbung zu lösen scheint, aber bald unter Wasserstoffentwicklung vollkommen ins braune Hydroxyd zerfällt. Ist das Chlor bei der Darstellung des Hexachlorides nicht trocken oder luftfrei, so entsteht an Stelle des WCl_6 das Oxytetrachlorid $WOCl_4$, das lange dunkelrote Nadeln bildet, die sich beim Erhitzen an der Luft oder bei der Vereinigung mit Wasser zu $WO_3 . H_2O$ zersetzen. Ein anderes Oxychlorid, das Dioxydichlorid WO_2Cl_2 bildet sich beim Ueberleiten von Chlor über mäßig erwärmtes WO_2; es

---

[1]) Com. rend. 128, 610 (1899).

[2]) Ann. 162, 349 (1872).

besteht aus gelben, blattförmigen, ziemlich beständigen Kriställchen.

Aehnlich verhält es sich mit den Bromverbindungen WBr_2, WBr_5 und WBr_6; WBr_4 isl bisher noch nicht dargestellt worden. Das Hexabromid bildet sich beim Ueberleiten trockener Bromdämpfe über schwach erwärmtes metallisches Wolfram, das Pentabromid dagegen beim Erhitzen dieser Agentien auf etwa 300° oder durch Erhitzen[1]) von Hexachlorid im Bromwasserstoffstrom. WBr_5 besteht aus dunkelbraunen Nadeln, die sich an feuchter Luft oder im Wasser sehr schnell zum blauen Hydroxyd umsetzen; auch bei der Destillation zersetzt es sich unter Abspaltung von Brom. Aus ihm stellt man durch Reduktion im Wasserstoffstrom das Dibromid WBr_2 dar, einen blauschwarzen sammetartigen Körper, der sich zu Wasser wie WCl_2 verhält. Auch lassen sich auf analoge Weise wie bei den Chlorverbindungen die beiden entsprechenden Oxybromide: das braunschwarze, in Nadeln kristallisierende Oxytetrabromid $WOBr_4$ und das hellrote, prismatische Dioxydibromid WO_2Br_2 erhalten.

Vom Jod kennt man nur zwei Verbindungen das Dijodid WJ_2 und das Tetrajodid WJ_4. WJ_2 entsteht nach Roscoe in ganz geringer Menge beim Ueberleiten von Joddämpfen über rotglühendes metallisches Wolfram oder erhitztes Wolframdioxyd in schluppigen, metallisch grünen Kristallen. Defacqz[2]) hat es aus über 400° erhitztem Hexachlorid und reiner Jodwasserstoffsäure als amorphes, braunes Pulver erhalten, während WJ_4[3]) bei 110° aus denselben Agentien als schwarzer kristallinischer Körper entsteht. Beide Jodide sind nicht unzersetzt flüchtig; auch durch Wasser werden sie in der Wärme leicht angegriffen.

Niedrigwertige Fluorverbindungen sind vollständig unbekannt. Man kennt nur das von Ruff[4]) und Eisner durch Einwirkenlassen von trockener Jodwasserstoffsäure, reinem Arsentrifluorid oder Antimonpentafluorid auf Wolframhexachlorid dargestellte Fluorid WF_6, ein farbloses Gas vom höchsten spezifischen Gewicht, und ein gleichfalls von ihnen

---

[1]) Com. rend. 129, 515 (1899).
[2]) Com. rend. 126, 962 (1898).
[3]) Com. rend. 127 510 (1898).
[4]) Ber. 38, 742 (1905) und Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 256 (1907).

erhaltenes Oxyfluorid WOF_4, das in farblosen Blättchen sublimiert.

Der Uebersichthalber seien noch einmal alle Halogenverbindungen tabellarisch zusammengefaßt:

Die Halogenverbindungen des Wolframs.

	-Chlorid	-Bromid	-Jodid	-Fluorid
Wolframdi-	WCl_2	WBr_2	WJ_2	—
Wolframtetra-	WCl_4	—	WJ_4	—
Wolframpenta-	WCl_5	WBr_5	—	—
Wolframhexa-	WCl_6	WBr_6	—	WF_6
Wolframoxytetra-	$WOCl_4$	$WOBr_4$	—	WOF_4
Wolframdioxydi-	WO_2Cl_2	WO_2Br_2	—	—

Eine ganz eigenartige Stellung unter den Reduktionsverbindungen des Wolframs nehmen die sogenannten Wolframbronzen ein, die diesen Namen ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften verdanken; sie sind nämlich sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien und leiten die Elektrizität sehr gut. Ihre Zusammensetzung läßt sich in die allgemeine Formel $Alk_x(WO_3)_y$ zusammenfassen, in der Alk. die Alkalimetalle Li, Na und K bedeuten; auch Doppelbronzen hat man gewonnen. Es gibt drei verschiedene Methoden zu ihrer Darstellung:

1. Die Wöhlersche[1]) durch Reduktion im Wasserstoffstrom
2. Die Wrigthsche[2]) durch Reduktion mit Zinn.
3. Die Scheiblersche[3]) mittels Schmelzflusselektrolyse.

Bei gleichem Ausgangsmaterial und gleichen Mengen geben alle drei Methoden gleiche Produkte. Durch die erste Methode wird in der Regel die beste Ausbeute erzielt, bei der zweiten dagegen erhält man gut ausgebildete Kristalle. Zerstösst man diese und suspendiert das erhaltene Pulver in Wasser, so lässt dieses nur grünes oder blaues Licht durch. Die bekanntesten Bronzen samt ihren Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle aufgezählt:

---

1) Pogg. Ann. 2, 345 (1824).
2) Ann. 79, 221 (1851.
3) J. f. prakt. Chem. 83, 321 (1861).

Die bekanntesten Wolframbronzen und ihre Eigenschaften.

Name	Formel	Kristalle	Farbe		Anmerkg.
			als Pulver	in H_2O suspend.	
Einfache Bronzen:					
Li-Bronze	$Li_2W_5O_{15}$	schwarzblaue Tafeln oder Blättchen	—	—	nach Feit[1]) eine dunkelblaue und eine schwarze Bronze
Purpurrote Na-Bronze	$Na_2W_3O_9$	rote Würfel	rot	grün	—
Blaue Na-Bronze	$Na_2W_5O_{15}$	dunkelblaue Würfel mit rotem Reflex	blau	—	—
Rotgelbe Na-Bronze	$Na_4W_5O_{15}$	braungelbe Würfel	braungelb	blau	—
Goldgelbe Na-Bronze	$Na_5W_6O_{18}$	—	gelb-purpurrot	—	lösl. in Flusssäure
K-Bronze	$K_2W_4O_{12}$	rötlich-violette Prismen	blau	grünlich	—
Doppel-Bronzen:					
Li-K-Bronze	$Li_2W_5O_{15} + 3K_2W_4O_{12}$	violette Nadeln	blau	grün	—
Na-K-Bronze	$2Na_2W_3O_9 + 3K_2W_4O_{12}$	—	—	—	—
Na-K-Bronze	$2Na_2W_5O_{15} + 2K_2W_4O_{12}$	dunkelrote Kristalle	—	—	—

Reduktion von Wolframverbindungen in Lösung.

Obwohl eine Reduktion in wässeriger Lösung aus dem anfangs erwähnten Grunde noch weniger Erfolg als die auf trockenem Wege versprach, hat es besonders im letzten Jahrzehnt doch nicht an Versuchen in dieser Richtung gefehlt.

Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure fällte bereits Wöhler das Wolframdioxydhydrat, und Riche[2])

[1]) Ber. 21, 133 (1888).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) 50, 29 (1857).

hat diese Darstellung von WO_2 verbessert. Pisani[1]) versuchte auf dieser Reaktion eine Methode zur massanalytischen Bestimmung des Wolframs zu begründen; aber seine Resultate haben keine übereinstimmenden Werte ergeben. Auch Zettnow[2]) hat durch Titration unvollständig reduzierter, blauer Lösungen mit Permanganat natürlich keine konstanten Werte erhalten. Später hat dann von der Pfordten[3]) die Metallreduktion eingehender studiert und festgestellt, daß die Wolframate sich quantitativ bis zur vierwertigen Stufe reduzieren lassen; er hat hieraus auch eine massanalytische Bestimmung der Wolframsäure ausgearbeitet. Elsbacher[4]) glaubt ebenfalls, durch Reduktion von Metawolframaten in verdünnter Salzsäure bis zur Vierwertigkeit gelangt zu sein; doch sowohl seine wie von der Pfordtens Angaben haben sich als unzutreffend erwiesen.

Auch Versuche, durch elektrolytische Reduktion stark saurer Lösungen Verbindungen des niedrigwertigen Wolframs darzustellen, sind mehrmals unternommen worden. Da aber in saurer Lösung fast alle Wolframate sofort unlösliches Wolframsäurehydrat $WO_3 . H_2O$ bilden, so sind die Versuche im wesentlichen resultatlos verlaufen. Leiser[5]) hat die Metawolframate, die in stark saurer Lösung erst nach längerem Stehen etwas $WO_3 . H_2O$ abscheiden, mit einem Bleipol als Kathode reduziert. Bei Innehaltung einer Temperatur von $60-70^0$ bleibt die Lösung während des Stromdurchganges unverändert blau; jedoch sind sämtliche Versuche, Verbindungen aus dieser Lösung zu erhalten, gescheitert. Nur durch titrimetrische Bestimmungen hat er feststellen können, daß die Wertigkeit des Wolframs der des Oxydes W_4O_{11} entspricht. An der Kathode hat er dagegen eine geringe braunschwarze Ausscheidung von Dioxydhydrat erhalten. Bernhardi-Grisson[6]) hat den Reduktionsverlauf der Wolframsäure in alkoholischer Salzsäure und Flußsäure eingehend studiert und Lösungen dreiwertigen

[1]) Com. rend. 59, 301 (1864).
[2]) Pogg. Ann. 130, 23 (1867).
[3]) Ann. 222, 137 (1883).
[4]) Diss., Berlin 1899.
[5]) Ztschr. f. Elektrochem. 13, 689 (1908).
[6]) Diss., Berlin 1910.

Wolframs dargestellt. Aus einer schwach reduzierten salzsauren Lösung hat er durch Zusatz von Pyridinchlorhydrat verschieden gefärbte, kristallisierte Stoffe isoliert, die das Wolfram in verschiedenen Wertigkeitsstufen enthielten; jedoch nur eine Verbindung hat sich in ihrer Zusammensetzung einigermaßen sicherstellen lassen: $(C_6H_5NH)_6W_6Cl_{24}O_7$. Roderburg[1]) hat das elektrolytische Potential des Wolframs zu ermitteln gesucht; er hat ferner aus einer Lösung von Wolframhexachlorid in Glyzerin oder Aethylalkohol metallisches Wolfram abgeschieden und bei längerer Elektrolyse der äthylalkoholischen Lösung des Hexachlorides unter Anwendung eines Diaphragmas im Kathodenraum eine grüne kristallisierte Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $W_2Cl_4O_6C_{12}H_{32}$ erhalten. A. Fischer und Michiels[2]) schreiben auf Grund ihrer Versuche dem Körper die Konstitutionsformel $Cl_2W^V(OC_2H_5)_3$ zu, ohne jedoch damit die von Roderburg festgestellte Verschiedenheit der beiden Chlorbindungen erklären zu können. Durch Elektrolyse von Perwolframsäure hat Roderburg schließlich an der als Kathode benutzten Platinschale einen dicken dunkelblauen Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen zur Formel $(WO)_X$ geführt hat.

Doppel- und Komplexsalze des Molybdäns und Wolframs.

Wie aus dieser Uebersicht hervorgeht, sind die bisher bei der Elektroreduktion der Wolframverbindungen erhaltenen Resultate außerordentlich dürftig. Vor allem sind Doppel- und Komplexsalze des niedrigwertigen Wolframs bis vor kurzem noch gar nicht dargestellt worden, was um so auffälliger ist, als das analoge Chrom sehr zur Komplexbildung neigt und auch von den niedrigen Wertigkeitsstufen des Molybdäns in den letzten Jahren höchst interessante Reihen komplexer Salze dargestesllt worden sind.

So hat Chilesotti[3]) durch elektrolytische Reduktion von Molybdänsäure in Salzsäure bis zur Dreiwertigkeit und

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 81, 170 ff. (1913).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 81, 102 (1913).
[3]) Ati dei Linc. (5) 12, II, 22, 67 (1903).

Zusatz von Kaliumchlorid das Kaliummolybdänchlorid $K_3[MoCl_6]$ isoliert und durch doppelte Umsetzung hieraus $Rb_2.[MoCl_5.H_2O]$, $CS_2.[MoCl_5.H_2O]$ und $(NH_4)_2.[MoCl_5.H_2O]$ erhalten. Rosenheim und Braun[1]) haben nach der gleichen Methode die analogen Brom- und Fluorverbindungen gewonnen.

Durch Umsetzung der Chloride mit Kaliumrhodanid hat bereits Chilesotti[2]) ein gelbes Rhodansalz erhalten, welches später Sand und Burger[3]) auf elektrolytischem Wege dargestellt haben. Werden nämlich stark salzsaure Lösungen von Molybdänsäure an einer blanken Platinkathode mit nicht zu großer Stromstärke elektrolytisch reduziert, so erhält man bei Gegenwart von Rhodaniden zunächst tiefrote Lösungen, aus denen man durch Zusatz organischer Basen, wie Pyridin und Chinolin, zwei verschiedene Gruppen von Verbindungen, hellgelbe und tiefrote Salze, isolieren kann. Von den gelben Verbindungen haben Rosenheim und Garfunkel[4]) die Salze $K_3[Mo(SCN)_6].4H_2O$, $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6]$ $4H_2O$, $Tl_3[Mo(SCN)_6]$, $[Zn(NH_3)_4]_3[Mo(SCN)_6]_2$ u. $[H_3(C_5H_5N)_3].[Mo(SCN)_6].3(C_5H_5N)$ dargestellt und das in ihnen enthaltene Molybdän mit ammioakalischer Silbernitratlösung einwandfrei als dreiwertig bestimmt. Die tiefroten Salze dagegen haben sich als identisch mit den bereits von Rosenheim und Koß[5]) durch direkte Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Molybdänsäure erhaltenen Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, z. B. $Mo^V(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ usw., erwiesen.

Chilesotti[6]) hat ferner durch Behandeln des Chlorides $K_3[MoCl_6]$ mit einer Kaliumcyanidlösung ein sich in gelben beständigen Kristallen ausscheidendes Salz von der Zusammensetzung $K_4[Mo(CN)_8].2H_2O$ erhalten, dessen Umsetzungsreaktionen und Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben, daß hier die Verbindung eines sehr stark komplexen Anions vorliegt. Er hat auch beobachtet, daß die Titration mit Permanganat nicht der Formel entsprechend verläuft, und

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 46, 321 (1905).
[2]) Gazz. chim. ital. 34, II, 493 (1904).
[3]) Ber. 38, 3386 (1905) und Ber. 39, 1761 (1906).
[4]) Diss., Bern 1910.
[5]) Ztschr. f. anorg. Chem. 49, 148 (1906).
[6]) Gazz. chim. ital. 34, II, 493 (1904).

dies durch die Anwesenheit des Kaliumcyanids erklärt. Dieselbe Verbindung hat auch Rosenheim[1]) aus dem fünfwertigen $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen und in ihr das Molybdän im Widerspruch mit der Konstitutionsformel mit Permanganat scharf und einwandfrei als fünfwertiges titriert. Die titrierten Lösungen haben nur die merkwürdige Eigenschaft, bei längerem Stehenlassen durch das Tageslicht wieder zum ursprünglichen, gelben Salze reduziert zu werden. Da die Annahme, daß das Salz vielleicht die Formel $K_4[Mo^V(OH)(CN)_8] . H_2O$ oder $K_8[Mo_2O(CN)_{16}] 3H_2O$ besitze, durch die Wasserbestimmung bei 100° und besonders durch die Existenz des zugehörigen, völlig wasserfreien Thalliumsalzes $Tl_4[Mo(CN)_8]$ hinfällig wird, so haben wir es hier mit einer Abweichung von der Wernerschen Valenzregel zu tun. Viele der dargestellten Metallsalze, wie z. B. das Cadmiumsalz, lösen sich in siedendem konzentrierten Ammoniak und geben beim Abkühlen schön kristallisierte Amine: $[Cd_2(NH_3)_2]_2 [Mo(CN)_8] . 2H_2O$.

Durch Behandeln reduzierter Molybdänverbindungen mit einer Lösung, die auf 1 At. Mo höchstens 4 Mol. KCN enthält, haben bereits Hofmann und von der Heyde[2]) eine tiefblaue Lösung erhalten und aus dieser durch festes Alkali die schön rotviolette, kristallisierte Verbindung $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4] . 6H_2O$ isoliert, die sich im Einklang mit der Valenzlehre scharf als vierwertiges Molybdän titrieren ließ.

Es sind in dieser Zusammenstellung nur dle neueren Resultate erwähnt, während die Doppelverbindungen des fünfwertigen Molybdäns, die schon vor längerer Zeit von Klason[3]) dargestellt sind, und die des zweiwertigen Molybdäns, die zuerst Blomstrand[4]) entdeckt hat, unberücksichtigt geblieben sind.

Diese Fülle komplexer Molybdänverbindungen macht es sehr wahrscheinlich, daß analoge oder nahe verwandte Wolframsalze, wenn auch vielleicht mit großer Schwierigkeit, darstellbar sein müssen, und tatsächlich haben die Ergebnisse der neuesten Zeit und vor allem der nachstehenden Versuche diese Annahme bestätigt.

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 54, 97 (1907); 65, 166 (1909).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 37, 398 (1903).
[3]) Ber. 34, 148 (1901).
[4]) J. f. prakt. Chem. 77, 108 (1859).

violettfärbung und durch analoge Behandlung hat Olsson ferner dunkelgrüne Kristalle einer wahrscheinlich vierwertigen Wolframverbindung von der Zusammensetzung $K_2[W(OH)Cl_5]$ erhalten, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe lösen, sonst aber ein gleiches Verhalten wie die dreiwertigen Verbindungen zeigen.

Mit einer rhodanwasserstoffsauren Lösung gibt das Kaliumwolframchlorid $K_3W_2Cl_9$ in der Wärme eine tiefrote Lösung, die mit Aether ausgeschüttelt, beim Verdunsten ein rotes Oel hinterläßt, das durch Wasser sofort zersetzt wird. Es ist Olsson nicht gelungen, hieraus eine kristallisierte Verbindung zu isolieren.

Nimmt man an, daß das hypothetische Wolframtrichlorid bimolekular auftritt, also durch die Formel W_2Cl_6 dargestellt werden muss, so ist das von Olsson gefundene Kaliumsalz $K_3W_2Cl_9$ das Analogon zu dem von Chilesotti dargestellten Molybdänsalze $K_3[MoCl_6]$.

Ziel der Untersuchung.

Die vorliegende Arbeit ist kurz nach dem Erscheinen dieser Mitteilung von Olsson aufgenommen worden und schließt sich an die lange vor der Olssonschen Arbeit erschienene Untersuchung über die Elektroreduktion der Wolframsäure von Bernhardi-Grisson an. Es sollte in ihr ermittelt werden, inwieweit die Wolframsäure sich dem reduzierenden Einfluß der Rhodanwasserstoffsäure gegenüber analog wie Molybdänsäure verhielte, und vor allem sollte versucht werden, Doppelcyanide des Wolframs darzustellen, die dem oben beschriebenen Molybdänsalz $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ entsprächen, dessen anomale Wertigkeit theoretisch von bedeutendem Interesse ist.

Diese letztere Aufgabe ist, wie im experimentellen Teile gezeigt wird, gelöst, und die erhaltenen Resultate sind zum Teil in einer vorläufigen Mitteilung[1]) veröffentlicht worden. Bald darauf hat Olsson[2]) das Ergebnis einer Untersuchung veröffentlicht, die sich experimentell mit meinen Resultaten

[1]) Ber. 47, 392 (1914).

[2]) Ber. 47, 917 (1914) und Ztschr. f. anorg. Chem. 88, 49—73 (1914).

Vor zwei Jahren ist es Olsson[1]) gelungen, Wolframdoppelchloride darzustellen. Er geht von einer heißen, konzentrierten Lösung von 15 g K_2CO_3 aus, die allmählich mit 25 g $WO_3 . H_2O$ versetzt wird, bis alles als K_2WO_4 in Lösung gegangen ist; diese Lösung wird filtriert und auf 50 ccm verdünnt. In einen Kolben kochender, rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) wird allmählich unter kräftigem Schütteln so viel der Kaliumwolframatlösung gegeben, daß auf je 100 ccm Säure 7 ccm Wolframatlösung kommen; der ganze Lösungsprozeß darf nicht länger als 5 Minuten dauern. Der Kolben wird hierauf schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, 24 Stunden stehen gelassen und durch Asbest filtriert. Die Salzsäure enthält nun etwa 3,5 % Wolframsäure gelöst. Die Lösung wird bei 40 – 60° mit granuliertem Zinn in etwa 2 – 3 Stunden bis zur dunklen Gelbgrünfärbung reduziert, darauf wird das überschüssige Zinn entfernt und in die reduzierte Lösung unter starker Kühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich hierbei ein gelbbraunes Pulver aus, von dem sich nach 24-stündigem Stehen in der Kälte bequem die überstehende Lösung abgießen läßt. Die zurückgebliebenen feinen Kristalle werden mit Alkohol geschüttelt und mehrmals mit heißem Alkohol und mit Aether gewaschen; sie stellen das gelbgrüne Kaliumwolframchlorid $K_3W_2Cl_9$ dar; die Ausbeute jedoch beträgt nur 15 %. In analoger Weise und gleich schlechter Ausbeute hat er auch das Ammoniumsalz $(NH_4)_3W_2Cl_9$ isoliert. Aus beiden Verbindungen kann man durch Umsetzung die entsprechenden Rb-, Cs-, Tl- und Pyridinium-Salze erhalten: $Rb_3W_2Cl_9$, $Cs_3W_2Cl_9$, $Tl_3W_2Cl_9$ und wahrscheinlich $Py_3W_2Cl_9$.

Alle diese Verbindungen sind im trockenen Zustande wochenlang beständig; im feuchten Zustande dagegen oxydieren sie sich schnell. Die für das Kaliumsalz ziemlich hohe Löslichkeit nimmt mit dem steigenden Atomgewicht der Metalle ab; die Rb- und Cs-Salze sind jedoch in verdünnter Natronlauge löslich. In Lösung hydrolysieren sämtliche Verbindungen in kurzer Zeit vollständig.

Durch Reduktion bei Zimmertemperatur bis zur Rot-

---

[1]) Ber. 46, 566 (1913).

im wesentlichen deckt, die aber theoretisch zu etwas abweichenden Folgerungen führt. Unsere Widersprüche, die sich auf die Wertigkeit des in den Cyaniden enthaltenen Wolframs beziehen, werden im letzten Teile der folgenden Untersuchung eingehend experimentell und theoretisch erörtert werden.

Experimenteller Teil.

I. Allgemeine Darstellungsmethoden für Verbindungen niedrigwertigen Wolframs auf nassem Wege.

Die große Empfindlichkeit gelöster Molybdänverbindungen gegen die verschiedensten Reduktionsmittel wurde bereits in der Einleitung angedeutet. Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd[1]) konnte man sehr schnell beständige blaue Lösungen darstellen, die wahrscheinlich das Molybdänblau Mo_8O_8 gelöst enthielten. Jodwasserstoffsäure[2]) reduzierte die Molybdänate quantitativ bis zur fünfwertigen Stufe, wovon man in der jodometrischen Bestimmung der Molybdänsäure schon lange Gebrauch machte. Mit Hilfe von Rhodanwasserstoffsäure kam man, wie die oben erwähnten Arbeiten von Rosenheim bewiesen, ebenfalls leicht zu Verbindungen des fünfwertigen Elementes. Weiter, nämlich zur dreiwertigen Stufe, führte die reduzierende Einwirkung von Zink und Salzsäure[3]) und die Elektroreduktion in saurer Lösung, die in der erwähnten Arbeit von Chilesotti eingehend studiert wurde.

Dass das Wolfram viel schwerer reduzierbar sein würde, mußte man schon aus dem Verhalten gegen Schwefeldioxyd[4])

1) Kastn. Arch. 26, 465 (1835).
2) Gazz. chim. ital. 11, 286 (1881).
3) The Analyst 32, 250 (1907).
4) Berthier ca. 1825.

schließen, welches eine nur außerordentlich geringfügige Reduktion hervorrief. Jodwasserstoffsäure[1]) blieb ebenfalls fast völlig wirkungslos. Von der Einwirkung der Rhodanwasserstoffsäure auf Wolframatlösungen war bisher nichts bekannt. Zink und Salzsäure reduzierten nach den bereits erwähnten älteren Angaben das Wolfram bis zur blauen, fünfwertiges oder braunen, vierwertiges Wolfram enthaltenden Lösung, die das Element jedoch bald als Hydroxyd ausflockten; erst Olsson änderte die Versuchsbedingungen derart um, dass diese Methode zur Darstellung reduzierter Doppelverbindungen geeignet wurde. Die Elektroreduktion des Wolframs wurde, wie bereits mehrfach erwähnt, von Bernhardi-Grisson studiert, wobei sich ergab, daß man bis zur dreiwertigen Stufe kommen konnte; die Lösungen waren jedoch zu verdünnt, um für präparative Zwecke geeignet zu sein.

Es wurden daher einige dieser Methoden untersucht, um sie zur Erzielung konzentrierter Lösungen niedrigwertigen Wolframs umzugestalten.

A. Darstellung von $K_3W_2Cl_9$ nach Olsson.

Da Olsson das bereits in der Einleitung erwähnte Kaliumwolframchlorid $K_3W_2Cl_9$ nur in einer Ausbeute von 15 % erhalten konnte, versuchte ich zunächst, die von ihm angegebene Darstellungsmethode etwas zu verbessern[2]).

Ich erhitzte in einem Literkolben 1 kg rauchende Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 unter beständigem Durchleiten eines langsamen Chlorwasserstoffstromes auf etwa 100°, unterbrach hier das Erhitzen, verstärkte dagegen den Gasstrom und fügte allmählich unter beständigem, kräftigem Schütteln eine Aufschlämmung von 50 g Kaliumwolframat in 15 ccm Wasser hinzu. Die Salzsäure löste bereits nach wenigen Minuten alles Wolframat zu einer hellgelben Flüssigkeit auf, die ich durch Wasser schnell auf 60° abkühlte und bei dieser Temperatur sofort mit etwa 25 g granuliertem

[1]) Am. Chem. J. 27, 328 (1902).

[2]) Nach Vollendung der vorliegenden Arbeit hat Olsson in der Ztschr. f. anorg. Chem. 88, 49 (1914) eine Verbesserung seiner ursprünglichen Methode (Ber. 46, 566) mitgeteilt, die sich im wesentlichen mit unseren Erfahrungen deckt.

Zinn reduzierte; nach etwa $1^1/_2$ Stunden hatte die Lösung eine tiefgrüne Färbung. Sie wurde durch ein Filter aus Glaswolle gegossen, um sie vom nichtverbrauchten Zinn zu trennen, unter gleichzeitiger Abkühlung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, was etwa 8 Stunden dauerte, und dann, mit einem Bunsenventil verschlossen, 2 Tage unter Eiskühlung sich selbst überlassen. Das Kaliumwolframchlorid hatte sich in feinen, glitzernden, grünen Kriställchen abgesetzt, von welchen die überstehende Lösung vorsichtig mittels Pipette abgehoben wurde; die Kristalle wurden durch einen Gooch-Neubauertiegel filtriert, mit wenigen ccm rauchender Salzsäure gewaschen und auf Ton trocken gepreßt. Ich erhielt auf diese Weise 26 g Kaliumwolframchlorid, d. h. 55 % der berechneten Ausbeute.

Da die von Olsson angegebene Formel merkwürdigerweise der des Kaliummolybdänchlorides $K_3[MoCl_6]$ nicht analog war, analysierte ich die Verbindung, kam aber zu dem gleichen Resultate wie Olsson. Das Salz hat die Zusammensetzung $K_3W_2Cl_9$:

	Gef.:	Ber.:
0,4283 g Sbst. gaben 0,2466 g WO_3	45,66 % W	45,75 % W
0,1377 g K_2SO_4	14,43 % K	14,58 % K
0,4043 g Sbst. gaben 0,6506 g AgCl	39,81 % Cl	39,67 % Cl

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Etwa 4 g Substanz wurden in einer Porzellanschale vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure oxydiert und diese auf dem Wasserbade vertrieben; der Rückstand wurde mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, bis sich alles löste und zur Trockene eingedampft. Das zurückgebliebene Ammoniumwolframat spülte ich mit etwa 200 ccm heißem Wasser in ein Becherglas und fügte wenige Kubikzentimeter einer ganz schwach salpetersauren Quecksilberoxydulnitratlösung und zur Neutralisation soviel einer Aufschlämmung von gefälltem Quecksilberoxyd hinzu, daß selbst nach halbstündigem Digerieren der Niederschlag noch rötlich gefärbt war. Er wurde nach dem Erkalten filtriert, mehrmals mit einer neutralen Quecksilberoxydulnitratlösung gewaschen und schließlich stark verglüht, so daß nach Vertreibung des Quecksilbers reines WO_3 übrig blieb.

Aus dem Filtrat wurde das Quecksilber nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und im Filtrat das K_2SO_4 durch Eindampfen und schwaches Erhitzen im Ammoniakstrom gewichtskonstant gemacht.

Eine zweite Probe der Substanz wurde im Jenenser Becherglas mit 200 ccm Wasser erhitzt, das Wolfram mit einer heißen Barytlösung gefällt und zur Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet; der Niederschlag wurde filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat fällte ich mit Salpetersäure und Silbernitratlösung das Chlor, filtrierte es durch einen Goochtiegel, wusch es und erhitzte es bis zur beginnenden Schmelze.

B. Die Rhodanide des Wolframs.

Das Pyridinwolframrhodanid $W(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß Rosenheim und Koss[1]) durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Verbindungen des sechswertigen Molybdäns und Fällung mit Pyridin ohne Zusatz eines Reduktionsmittels das Doppelrhodanid $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_5$ des fünfwertigen Molybdäns dargestellt haben.

Um festzustellen, ob sich Wolframate analog verhielten, löste ich, entsprechend den beim Molybdän angegebenen Versuchsbedingungen, 10 g Natriumwolframat und 30 g Natriumrhodanid in 150 ccm heißem Wasser, versetzte die Lösung mit etwa 50 ccm konzentrierter Salzsäure und nach dem vollständigen Erkalten tropfenweise mit wenig Pyridin, wobei sich ein dunkelrotes Oel abschied, das sich nach längerem Stehen im Kühlen in eine feste, dunkelgrüne Kristallmasse verwandelte, die ich auf Ton abpreßte und analysierte. Sie ergab die Zusammensetzung

$W(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$.

		Gef.:	Ber.:
0,4158 g Sbst. gaben	0,1767 g WO_3	33,7 % W	33,43 % W
0,2642 g „ „	0,1271 g WO_3	33,29 % W	—
	0,3315 g $BaSO_4$	17,23 % S	17,48 % S

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 49, 148 (1906).

		Gef.:	Ber.;
0,2295 g Sbst. gaben	0,2343 g CO_2	27,84 % C	28,34 % C
	0,0474 g H_2O	2,31 % H	2,20 % H
0,2296 g „ „	24,8 ccm N bei 17,5° und 757,5 mm Druck	12,40 % N	12,73 % N
0,2111 g „ „	0,4260 g Ag	20,18 % Ag	19,6 % Ag

Das Wolfram wurde durch Verglühen der Substanz als WO_3 bestimmt. — Eine zweite Wolframbestimmung ließ sich gleichzeitig mit der Schwefelbestimmung ausführen, indem die Substanz vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit Brom oxydiert wurde und das Wolfram durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure als WO_3 abgeschieden, filtriert und bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde, während der Schwefel im Filtrate als $BaSO_4$ bestimmt wurde. — Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach der Liebigschen Methode durch Verbrennung mit Bleichromat bestimmt. — Die Stickstoffbestimmung wurde ebenfalls mit Bleichromat nach Dumas ausgeführt. — Die Wertigkeit des Wolframs wurde durch einviertelstündiges Kochen der Substanz mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und Glühen des erhaltenen Silberniederschlages im Wasserstoffstrom bestimmt.

Doppelrhodanide des dreiwertigen Molybdäns erhielten bekanntlich sowohl Sand und Burger, wie Rosenheim und Garfunkel aus kathodisch reduzierten Molybdänsäurelösungen.

Entsprechende Versuche beim Wolfram ergaben ein negatives Resultat. Es fiel zwar in einem Falle eine braune, kristallisierte Substanz aus, die niedrigwertiges Wolfram und Rhodanwasserstoffsäure enthielt; es gelang aber nicht, die Verbindung in reiner Form zu isolieren.

Die reduzierten Lösungen wurden nach der im folgenden Abschnitt dargelegten Methode erhalten.

II. Darstellung elektrolytisch reduzierter, konzentrierter Wolframlösungen.

Bernhardi-Grisson stellte bekanntlich fest, daß sich Lösungen von Wolframsäure in alkoholischer Salzsäure, die bis 10 % WO_3 aufnahmen, bei Anwendung einer Quecksilber-, Blei- oder Zinkkathode bequem bis zur dreiwertigen Stufe reduzieren ließen. Bei dieser Reduktion trat jedoch durch Diffusion des Anolyten eine zu starke Verdünnung der Kathodenflüssigkeit ein. Es war deshalb mein Bestreben, diese Methode möglichst derartig zu verändern, daß wolframreichere Lösungen erhalten wurden, aus denen leichter kristallisierte Reduktionsprodukte dargestellt werden konnten.

Daher drängte sich der Gedanke auf, die Wolframsäure durch eine Heteropolywolframsäure zu ersetzen, die sich in Salzsäure sehr leicht lösen ließ und nur geringe Mengen fremder Bestandteile enthielt. So wurden z. B. für die bekannte Phosphorwolframsäure[1]) $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ neben 84,03 % WO_3 nur 2,14 % P_2O_5 und für die Kieselwolframsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ neben 81,38 % WO_3 nur 1,76 % SiO_2 berechnet. Da anzunehmen war, daß bei der Elektroreduktion der Kieselwolframsäure in stark saurer Lösung die Kieselsäure zum größten Teil ausfallen würde, so daß die reduzierte Lösung nur ganz geringe Mengen kolloidaler Kieselsäure enthalten konnte, die bei weiteren Reaktionen leicht zu entfernen waren, so wurden die folgenden Versuche mit dieser komplexen Säure ausgeführt.

1. Darstellung der Kieselwolframsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$.[2])

Frisch gefällte Kieselsäure wurde allmählich einer heißen Lösung von Natriumwolframat hinzugesetzt und solange ein Wasserdampfstrom durch die Mischung geschickt, bis eine Probe des Filtrates mit Salzsäure keine Wolframsäurefällung mehr gab. Dann wurde möglichst heiß von der überschüssigen Kieselsäure filtriert, das Filtrat bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingedampft und nach dem Erkalten mit einem

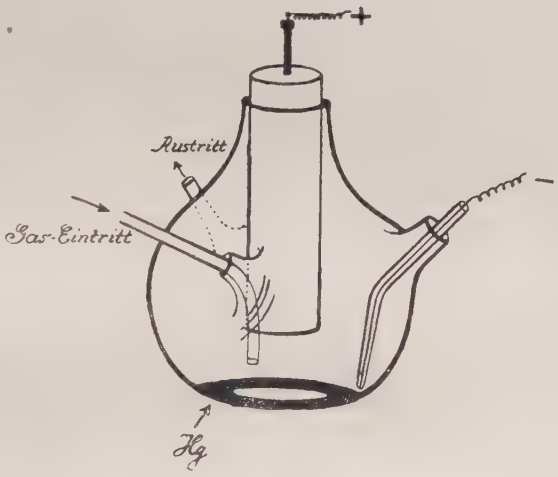
[1]) Ztschr. f. Elektrochem. 17, 696 (1911).

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) 3, 55 (1864) u. Ber. 20, 1452 (1877).

Gemisch von 33-prozentiger Schwefelsäure und Aether geschüttelt, wobei sich ein hellbraunes Oel absetzte, welches ich mit wenig Wasser verdunsten ließ; es bildeten sich hierbei große, farblose, tetragonale Kristalle der 12-Wolframsäure-Kieselsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$.

2. Reduktion der Kieselwolframsäure an einer Quecksilberkathode.

Wenn sich die Kieselwolframsäure bei der Elektroreduktion analog der Wolframsäure verhielte, so müßte man, um zur tiefsten Wertigkeitsstufe zu kommen, nach Bernhardi-Grisson Quecksilber, Blei oder Zink als Kathode verwenden. Da Blei und Zink sich jedoch leicht in Salzsäure lösen und bei weiteren Reaktionen wahrscheinlich stören würden, so blieb als einziges, während der Elektrolyse in Salzsäure unlösliches Metall das Quecksilber übrig, welches als Kathode den Boden eines 300 ccm fassenden Glasgefäßes[1]) von nebenstehender Form bedeckte und durch einen eingeschmolzenen Platindraht mittels des einen kleinen Tubusses mit der Stromquelle in Verbindung stand. Die beiden anderen kleinen Tubusse dienten zum Einleiten und Ableiten eines Gasstromes; durch den großen Tubus in der Mitte wurde eine Tonzelle mit einer Kohleanode eingeführt. Die Zelle wurde mit 100 ccm rauchender Salzsäure beschickt, während die zu reduzierende Lösung, immer 100 ccm, die 20 g Kieselwolframsäure, also etwa 16 % WO_3 gelöst enthielten, über das Quecksilber kam; bei der Reduktion diffundierte sehr viel Salzsäure aus dem Anoden- in den Kathodenraum und verdünnte die Lösung oft bis zu 10 %



1) Ztschr. f. anorg. Chem. 57, 236 (1908).

WO_3; sie wurde stets bei einer Stromstärke von 3 Ampère und einer Spannung von 110 Volt unter Kühlung mit Eiswasser ausgeführt. Die Wertigkeit konnte durch gewichtsanalytische und gleichzeitige jodometrische Bestimmung ermittelt werden.

Zur Fernhaltung jeglicher oxydierender Gase wurde zunächst ein Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet:

Benutzte ich destilliertes Wasser als Lösungsmittel, so erhielt ich nach kurzer Zeit eine dunkelblaue Lösung, die noch nach 4 Stunden unverändert war; sie enthielt 5,6-wertiges Wolfram. Bei Zusatz von 100 ccm rauchender Salzsäure (1,19) ging die Farbe allmählich nach Violettrot über und gab die Wertigkeitsstufe 4,33.

Eine Lösung in möglichst konzentrierter Salzsäure färbte sich nach wenigen Minuten dunkelblau; nach 1 Stunde ging die Farbe nach Violettrot über und wurde schließlich unverändert braun; die Lösung enthielt genau 4-wertiges Wolfram.

Um die Lösung noch weiter reduzieren zu können, mußte ich Chlorwasserstoffgas anstatt der Kohlensäure einleiten; die Lösung wurde dann sehr schnell blau, violett und braun und hatte bereits nach 4 Stunden eine schmutzig grüne Farbe, die sich bei weiterer Elektrolyse nicht veränderte und 3-wertiges Wolfram ergab: W = 2,9-, 3,05-wertig.

III. Die Doppelcyanide des Wolframs.

Es war der Hauptzweck vorliegender Arbeit, Doppelcyanide des niedrigwertigen Wolframs darzustellen, um zu ermitteln, ob dieselben anomalen Erscheinungen in Bezug auf die Wertigkeit sich zeigen würden, die man bekanntlich bei den Molybdändoppelcyaniden beobachtet hatte.

Die Doppelcyanide des Molybdäns waren, wie bereits in der Einleitung erwähnt, durch Einwirkung von Alkalicyaniden sowohl auf Verbindungen des dreiwertigen wie auf solche des fünfwertigen Molybdäns erhalten worden: Chilesotti hatte Kaliumcyanid auf K_3MoCl_6, Rosenheim und Koss auf $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ einwirken lassen; Rosenheim und Garfunkel hatten festgestellt, daß je nach

den angewandten Mengen des Kaliumcyanides entweder $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ oder $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4] \cdot 6H_2O$ entstand.

Auch beim Wolfram erwiesen sich alle diese Methoden als fruchtbar: Sowohl durch Einwirkung überschüssiger Mengen Kaliumcyanids auf $K_3W_2Cl_9$ als auch auf $W(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ erhielt ich das dem $K_4[Mn(CN)_8] \cdot 2H_2O$ entsprechende Wolframcyanid. Da jedoch das Chlorid und Rhodanid sehr umständlich und langwierig darzustellen waren, suchte ich eine schnellere und bequemere Methode und fand diese in der Anwendung der oben beschriebenen, elektrolytisch reduzierten Lösung der Kieselwolframsäure. Merkwürdig war jedoch, daß die Lösungen quantitativ dreiwertiges Wolfram enthalten mußten, um reaktionskräftig zu sein.

Die vollständig reduzierte, stark salzsaure Lösung von 20 g Kieselwolframsäure stumpfte ich, ohne vorher die abgeschiedene Kieselsäure filtriert zu haben, möglichst schnell mit konzentrierter Kalilauge unter beständiger, guter Kühlung mit Wasser ab, jedoch so, daß keine alkalische Reaktion und damit eine Abscheidung von Wolframhydroxyden eintrat. Zu der noch sauer reagierenden Lauge gab ich unter Umrühren gepulvertes Kaliumcyanid bis zur stark alkalischen Reaktion und dampfte die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein; beim Erkalten schieden sich große Mengen von Kaliumchlorid ab, von denen ich die gelbbraune Lösung durch Absaugen trennte.

Die erhaltene Lösung war sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren äußerst beständig; nur durch Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure wurde sie zersetzt und das Wolfram als Wolframsäure zur Abscheidung gebracht. Sie enthielt niedrigwertiges Wolfram, da sie schwefelsaure Permanganatlösung entfärbte und aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung bei längerem Kochen metallisches Silber ausfällte.

Aus dieser Lösung konnte ich durch Einengen keine kristallisierte Wolframcyanverbindung isolieren, offenbar deshalb, weil das Kaliumwolframcyanid, wie sich später auch bestätigte, zum Unterschied von der Molybdänverbindung außerordentlich leicht wasserlöslich ist. Es mußte daher versucht werden, aus dem Reaktionsgemisch die entstandenen Wolframcyanidanionen in Form eines schwerlöslichen Metall-

salzes zur Abscheidung zu bringen, unter Anwendung eines Metalles, welches mit den ebenfalls in der Lösung in großen Mengen vorhandenen Chlor- und Cyanionen möglichst leichtlösliche Salze bildete.

Die Cadmiumsalze der Wolframcyanwasserstoffsäure.[1])

Rosenheim hatte nun beim Molybdän gefunden, daß das Cadmiummolybdäncyanid $Cd_2[Mo(CN)_8] . 2H_2O$ sehr schwer löslich war, und da sowohl Cadmiumchlorid wie -cyanid den obigen Anforderungen entsprach, so gelang es auch beim Wolfram, den erhofften Erfolg zu erzielen.

Ich setzte zu der oben beschriebenen wolframcyanhaltigen Lösung etwa 20 ccm einer gesättigten Cd_2SO_4-Lösung und erhielt nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen schmutziggelben, zunächst amorphen Niederschlag, der sich nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade mikrokristallin absetzte: er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Substanz enthielt zwar Cadmium, niedrigwertiges Wolfram und Cyan, aber in stets wechselnden Mengen; sie war offenbar verunreinigt.

Rosenheim hatte beim Molybdän ferner gefunden, daß aus der Lösung des $Cd_2[Mo(CN)_8] . 2H_2O$ in heißem konzentriertem Ammoniak beim Erkalten tiefgelbe Nadeln eines Amins dieses Salzes auskristallisierten. Ich kam daher auf den glücklichen Gedanken, dasselbe bei dem verunreinigten Cadmiumwolframcyanid zu versuchen und erhielt so

1. Das Triamin $[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] . 2H_2O$.

Ich kochte den oben erhaltenen Niederschlag mit konzentriertem Ammoniak, filtrierte von den geringen Mengen ungelöster Hydroxyde und leitete durch die braunrote Lösung, unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch, einen Ammoniakstrom. Es fielen nach kurzer Zeit lange gelbe Nadeln aus, die ich gut absaugte und, da sie an der Luft sehr leicht zersetzbar waren, kurze Zeit in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali trocknete. Sie gaben jedoch ihren Ammoniakgehalt so schnell ab, daß ich keine gut stimmenden

[1]) Die im Folgenden beschriebenen Salze erhielt ich, wie bereits erwähnt, auch durch Behandeln von $K_3W_2Cl_9$ und $W(OH)_3(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ mit überschüssigem KCN.

Werte erhielt; immerhin konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß das Cadmiumtriaminsalz des Wolframcyanid-Anions vorlag:

$[Cd(NH_3)_3]_2\,[W(CN)_8]\,.\,2H_2O$

		Gef.:	Ber.:
0,2723 g Sbst. gaben	0,1023 g CdS	29,22 % Cd	29,77 % Cd
	0,0820 g WO_3	23,89 „ W	24,37 „ W
0,3310 g Sbst. gaben	24,7 ccm n/10 NH_3	12,7 „ NH_3	13,51 „ NH_3
0,1971 g Sbst. gaben	14,4 ccm n/10 NH_3	12,63 „ NH_3	—
0,3771 g Sbst. gaben	0,1831 g CO_2	28,71 „ CN	27,55 „ H_2O
	Differenz:	5,52 % H_2O	4,77 % H_2O
0,3771 g Sbst. gaben	0,0982 g H_2O:	26,04—20,17 = 5,87 % H_2O	

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge der Verbindung mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, das ausgefallene Cadmiumcarbonat filtriert, in 15-prozentiger Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid bestimmt. Das Filtrat der Cadmiumcarbonatfällung wurde unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockene verdampft, die abgeschiedene Wolframsäure mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, nach der Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks, wie bereits beschrieben, mit Quecksilberoxydulnitratlösung und Quecksilberoxyd ausgefällt und als WO_3 gewogen.

Der Ammoniakgehalt wurde durch Kochen mit Kalilauge, Auffangen des Destillates in n/10 Schwefelsäure und Zurücktitrieren festgestellt. Das Cyan wollte ich durch Kochen des Rückstandes mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, Auffangen in Alkali und Fällen als Silbercyanid bestimmen; der Komplex war jedoch so stark, daß selbst nach halbstündigem Kochen nur geringe Mengen überdestilliert waren und Werte wie 4,92 und 8,96 % CN ergaben. Daher berechnete ich das Cyan aus der erhaltenen Kohlensäure bei der Verbrennung mit $K_2Cr_2O_7$ nach Liebig.

Bei der Wasserbestimmung mußte ich den Ammoniakgehalt in Rechnung ziehen.

2. Das Diamin $[Cd(NH_3)_2]_2\,[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$.

Durch Stehenlassen an der Luft oder durch Waschen mit kaltem Wasser erhielt ich aus dem Triamin das ihm völlig gleichende, aber beständigere Diamin:

$$[Cd(NH_3)_2]_2\,[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$$

	Gef.:	Ber.:
0,2668 g Sbst. gaben 0,1076 g CdS	31.39 % Cd	31,11 % Cd
0,0846 g WO_3	25,15 „ W	25,53 „ W
0,3192 g Sbst. gaben 18,75 ccm n/10 NH_3	10,00 „ NH_3	9,44 „ NH_3
0,4972 g Sbst. gaben 29,6 ccm n/10 NH_3	10,14 „ NH_3	—
0,1309 g Sbst. gaben 0,0666 g CO_2	30,08 „ CN	28,86 „ CN
Differenz:	3,31 % H_2O	4,99 % H_2O
0,1309 g Sbst. gaben 0,0262 g H_2O:	20,02—15,99 = 4,03 % H_2O	

3. Das Cadmiumsalz $Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$.

Durch Schütteln der beschriebenen Amine mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1—2 %) wandelten sich die Nadeln nach kurzer Zeit in mikroskopisch kleine, gelbe Prismen um, deren Analyse nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton das der Molybdänverbindung völlig analoge Cadmium-wolframcyanid ergab:

$$Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$$

	Gef.:	Ber.:
0,2545 g Sbst. gaben 0,0962 g CdS	29,41 % Cd	29,48 % Cd
0,0761 g WO_3	23.80 „ W	24,18 „ W
0,1946 g Sbst. gaben 25,8 ccm N bei 19,5° und 749 mm Druck	27,74 „ CN	27,35 „ CN
Differenz:	19,05 % H_2O	18,92 % H_2O
0,3323 g Sbst. auf 130° erhitzt:	0,0631 g H_2O = 19 % H_2O	

Die Analyse wurde in der gleichen Weise wie beim Amin durchgeführt. Nur das Cyan wurde in diesem Falle bequemer nach der Dumasschen Methode bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen auf höchstens 130° berechnet.

Das Kaliumsalz $K_4[W(CN)_8] . 2H_2O$.

Das reine Cadmiumsalz wurde mit soviel Kaliumcarbonat, als gerade zur Abscheidung des Cadmiumcarbonates notwendig war, in wenig Wasser bis zur vollständigen Umsetzung gekocht, das Cadmiumcarbonat filtriert, die gelbe, neutrale Lösung nötigenfalls noch etwas eingeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Die sich abscheidenden, mikroskopisch kleinen, gelben Prismen hatten auch hier die dem Molybdänsalz analoge Zusammensetzung:

$K_4[W(CN)_8] . 2H_2O$

		Gef.	Ber.
0,3046 g Sbst. gaben	0,1196 g WO_3	31,14 % W	31,48 % W
	0,1835 g K_2SO_4	27,03 „ K	26,76 „ K
0,1713 g Sbst. gaben	28 ccm N bei 20° u. 773 mm Dr.	35,20 „ CN	35,59 „ CN
	Differenz	6,63 % H_2O	6,16 % H_2O

0,1368 g Sbst. auf 130° erhitzt: 0,0090 g H_2O 6,58 H_2O.

Zur Wolfram- und Kalium Bestimmung wurde das Salz, wie das Kaliumwolframchlorid, mit Salpetersäure zersetzt, das Wolfram mit Quecksilberoxydulnitratlösung und Quecksilberoxyd ausgefällt, das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers eingedampft und als K_2SO_4 bestimmt.

Von diesem Salze wurden zur Bestimmung der Basizität Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt und ergaben folgende Werte für das äquivalente Leitvermögen bei 25°:

$1/4\ [K_4[W(CN)_8] . 2H_2O]$

v:	32	64	128	256	512	1024
λ_v:	118,3	129,6	140,4	149,5	159,8	166,5
	119,2	130,4	140,7	149,5	159,8	165,1

Diese Resultate stimmten auffällig gut mit denen des $K_4[Mo(CN)_8] . 2H_2O$ von Chilesotti und Rosenheim überein. Es ergab sich also die Differenz

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 47.$$

Das Salz ist also unzweifelhaft vierbasisch.

Die Doppelcyanide anderer Metalle sind wissenschaftlich wie technisch von großer Bedeutung, sofern das Metall durch

den elektrischen Strom an der Kathode in zusammenhängender Form abgeschieden werden kann.

Auch das vorliegende $K_4[W(CN)_8] . 2H_2O$ wurde nach dieser Richtung hin untersucht. Als Kathode diente ein Kupferblech, als Anode einmal ein Platindraht, ein anderes Mal ein Wolframstab. Die Stromstärke betrug etwa 2 bis 3 Ampère bei 110 Volt Spannung. Ich erhielt beide Male bereits nach wenigen Minuten auf der Kathode einen feinen metallischen Hauch, der jedoch nicht stärker wurde, wie lange ich auch den Strom durch die Lösung gehen ließ. Dieser Niederschlag war unlöslich in Salpetersäure und konnte daher nur metallisches Wolfram sein.

Das Thalliumsalz $Tl_4[W(CN)_8]$.

Aus einer ziemlich konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes erhielt ich durch Zusatz der heißen konzentrierten Lösung einer entsprechenden Menge Thallonitrat nach dem Erkalten das wasserfreie Thallowolframcyanid in langen gelben Kristallnadeln:

$Tl_4[W(CN)_8]$[1])

0,1935 g Sbst. gaben 0,1460 g Tl_2O_3	67,54 %	Tl	67,56 % Tl
0,3795 g Sbst. gaben 0,2554 g Tl_2O_3	67,28 „	Tl	—
0,1935 g Sbst. gaben 0,0380 g WO_3	15,57 „	W	15,24 W
0,3795 g Sbst. gaben 0,0717 g WO_3	14,82 „	W	—
Differenz:	17,39 %	CN	17,22 % CN

Zur Analyse wurde das Salz in heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit etwa 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und mit konzentriertem Ammoniak aufgekocht wobei

[1]) Ich erhielt bei dieser Darstellungsmethode einmal auf unaufgeklärte Weise ein einheitliches Salz, dessen Analyse aber anstatt auf das Verhältnis von 4 Atomen Thallium zu 1 Atom Wolfram genau auf das Verhältnis von 11 Atomen Thallium zu 2 Atomen Wolfram stimmte:

0,3613 g Sbst. gaben 0,2864 g Tl_2O_3 70,93 % Tl
0,0514 g WO_3 11,54 „ W

Weitere Bestimmungen liessen sich wegen der geringen Substanzmenge nicht ausführen. Ich glaubte zunächst ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $2\,Tl_4[W(CN)_8] . 3\,TlNO_3$ in Händen zu haben; doch liess sich mit Diphenylammin keine Salpetersäure nachweisen. Ausserdem konnte ich noch feststellen, dass die wässrige Lösung des Salzes mit Lakmus stark alkalisch reagierte. Bei Zusatz von Essigsäure fiel ein neutrales Salz aus.

das Thalliumoxyd ausfiel, das durch einen Goochtiegel filtriert und bei 130° getrocknet wurde. Im Filtrat wurde nach der Zerstörung des Komplexes das Wolfram in der üblichen Weise bestimmt.

Die Wolframcyanwasserstoffsäure $H_4[W(CN)_8] . 6^1/_2H_2O$.

Ich hielt mich hier genau an die Vorschrift für die Darstellung der Molybdäncyanwasserstoffsäure.

Eine möglichst konzentrierte, wässerige Lösung des reinen Kaliumsalzes wurde mit rauchender Salzsäure versetzt, das ausgefallene und getrocknete Gemenge von Kaliumchlorid und freier Säure mit warmem, absolutem Alkohol in dem sich die Säure allein löste, ausgezogen und mit Aether versetzt, bis sich ein schweres, tiefgelbes Oel abschied, das nach kurzem Stehen in einer Kältemischung erstarrte, so daß sich die überstehende Lösung leicht abgießen ließ. Der zurückgebliebene Kristallbrei wurde mit wenigen Tropfen Wasser gelöst, die freie Säure nochmals mit rauchender Salzsäure gefällt, nach dem Abgießen der überstehenden Lösung auf Ton getrocknet und etwa eine Viertelstunde in den Vakuumexsiccator über Aetzkali gestellt:

$H_4[W(CN)_8] . 6^1/_2H_2O$.

0,1629 g Sbst. gaben 0,0735 g WO_3 35,93% W 35,85% W
0,0964 g Sbst. gaben 0,0436 g WO_3 35,87 „ W —
0,2390 g Sbst. gaben 45,8 ccm N bei
19° C u. 748 mm Druck 40,04 „ CN 40,54 „ CN

Das Wolfram konnte diesmal einfach durch Verglühen der Substanz bestimmt werden. — Das Cyan wurde wieder aus dem nach Dumas erhaltenen Stickstoff berechnet. — Die trockene Säure zersetzte sich nach wenigen Stunden unter Braunfärbung; in Wasser und absolutem Alkohol war, sie dagegen leicht löslich und die Lösungen waren auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Nach Vollendung vorliegender Arbeit beschrieb Olsson wie schon erwähnt, zum Teil dieselben Verbindungen; zum

Teil hatte er durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes noch einige andere Metallsalze der Wolframcyanwasserstoffsäure erhalten.

Das Wolfram in diesem komplexen Anion verhielt sich bei der Wertigkeitsbestimmung, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ganz ebenso anomal wie das Molybdän in den entsprechenden Molybdäncyaniden. Es fragte sich daher, ob man etwa für die Anionen, eine andere Konstitution annehmen könnte, die mit der Wertigkeit des Wolframs im Einklang stände. Zu diskutieren wäre nur die Formel $K_4[W^V(OH)(CN)_8] . H_2O$ mit dem fünfwertigem Wolfram als Kern. Eine solche Formel war jedoch nicht annehmbar, da nachgewiesen war, daß einerseits das Kaliumsalz 2 Mole Kristallwasser abgab, ohne dabei zersetzt zu werden, andererseits das Thaliumsalz völlig wasserfrei kristallisierte.

Versuche, Oxycyanide des vierwertigen Wolframs darzustellen, wie sie bekanntlich Hofmann und von der Heide beim Molybdän erhalten haben, scheiterten stets.

Erhitzte ich das oben beschriebene Rhodanid $W(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ mit einer Lösung, die auf 1 Mol genau 4 Mole KCN enthielt, so entstand zwar, wie beim Molybdän, eine tiefblaue Flüssigkeit, die sich jedoch nach dem Zusatz festen Kaliumhydroxyds trotz starker Kühlung zersetzte.

Hatte ich die Kieselwolframsäure in der oben beschriebenen Weise nur etwa bis zur Vierwertigkeit reduziert, so erhielt ich bei der Behandlung dieser Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanid eine sehr beständige, tiefrote Flüssigkeit, aus der ich ebenfalls auf keinerlei Weise kristallisierte Verbindungen niedrigwertigen Wolframs isolieren konnte.

IV. Die Wertigkeitsbestimmung der Metalle in komplexen Cyaniden.

A. Wertigkeitsbestimmung mit Permanganat.

Die Wertigkeit des Wolframs in sämtlichen, im vorigen Abschnitte beschriebenen Cyaniden wurde bestimmt, indem die in schwach schwefelsaure Lösung gebrachten Salze mit Permanganat titriert wurden. Die Bestimmungen führten zu den in folgender Tabelle[1]) zusammengestellten Werten:

Salz	g angew. Subst.	Verbr. ccm $KMnO_4$-Lösg. 1 l = 0,795 g O	Gef. P: Oz. Sauerstoff	Ber. Sauerst. für WV	Ber. Sauerst. für WIV
$[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	0,1783	2,4	1,06	1,07	2,14
	0,2853	3,8	1,05		
$[Cd(NH_3)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	0,2668	3,25	0,96	1,08	2,16
$Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$	0,2737	3,6	1,03	1,07	2,14
	0,3053	4,2	1,08		
$Cd_2[W(CN_8)]$	0,2691	3,9	1,14	1,30	2,60
$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	0,1849	3,15	1,34	1,37	2,74
	0,2273	4,1	1,39		
	0,2397	4,25	1,37		
$K_4[W(CN)_8]$	0,1278	2,4	1,48	1,46	2,92
$Tl_4[W(CN)_8]$	0,5658	5,5	0,76	0,66	1,32
$H_4[W(CN)_8] \cdot 6^1/_2H_2O$	0,1056	2	1,49	1,56	3,12

Diese Resultate ergaben, daß die untersuchten Verbindungen unzweifelhaft fünfwertiges Wolfram enthielten. Es war hier also dieselbe Unstimmigkeit zwischen der Formel der Wolframcyanide und der Wertigkeit des im Anion enthaltenen Wolframs, wie sie Rosenheim schon bei den Molybdäncyaniden erhalten hatte.

[1]) Die Cadmiumsalze wurden wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren mit Kaliumcarbonat gekocht, und die erhaltenen Lösungen wurden nach Entfernung des ausgeschiedenen Cadmiumcarbonats titriert.

Die wasserfreien Salze $Cd_2[W(CN)_8]$ und $K_4[W(CN)_8]$ wurden durch Erhitzen der kristallwasserhaltigen auf 130° erhalten.

Zum Unterschied von der dort gemachten Beobachtung schien es hier aber, als ob die mit Permanganat austitrierten Salzlösungen beim Stehenlassen am Licht sich nicht schneller entfärbten, als es sonst bei Permanganat-haltigen Lösungen zu geschehen pflegt.

Da, wie oben erwähnt, für diese Verbindungen eine andere Formel als die angegebene nicht diskutierbar war, so wurde in der vorläufigen Veröffentlichung der vorliegenden Resultate die Möglichkeit erwogen, ob die Anomalie vielleicht auf eine Betätigung der Nebenvalenzen in dem komplexen Anion zurückzuführen sei.

B. Die Wertigkeit nach Olsson.

Nach dem Erscheinen dieser Veröffentlichung teilte Olsson mit, daß es ihm gelungen wäre, aus den mit Permanganat oxydierten Lösungen des Wolframcyanids $R_4[W(CN_8]$ Verbindungen von der Zusammensetzung $R_3[W(CN)_8]$ zu isolieren. Diese Salze waren gleichfalls sehr stark komplex, so daß sie selbst durch Kochen mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure, wie ich bekanntlich bei meinen Versuchen zur Bestimmung des Cyans im $[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] . 2H_2O$ erfahren mußte, nur wenig zersetzt wurden. Indessen waren sie sehr empfindlich gegen Licht, durch welches sie wieder zur ersten Verbindungsklasse $R_4[W(CN)_8]$ reduziert wurden. Olsson glaubte daher, daß die Cyanide $R_4[W(CN)_8]$ im Einklang mit der Formel tatsächlich vierwertiges Wolfram enthielten, welches zum Unterschiede von allen anderen niedrigwertigen Verbindungen durch Permanganat nur bis zur Fünfwertigkeit unter Bildung der stark komplexen Verbindungen $R_3[W(CN)_8]$ oxydiert wurde; dadurch, daß er in diesen letztgenannten Salzen fünfwertiges Wolfram annahm, überwand er anscheinend die Schwierigkeiten, die die Cyanide bisher bereitet hatten.

Denselben Reaktionsverlauf nahm er für die komplexen Molybdäncyanide an, obgleich es ihm nicht gelungen war, die viel unbeständigeren Verbindungen $R_3[Mo(CN)_8]$ in fester Form darzustellen.

Gegen diese Beweisführung ließ sich scheinbar wenig einwenden, wenn es auch außerordentlich befremdlich und, soweit die Literatur übersehbar, bisher ohne Analogie war,

daß die Oxydationsfähigkeit eines Elementes gegen starke Oxydationsmittel in einer Komplexverbindung vollständig verändert sein sollte. Immerhin wäre auch dieses Verhalten nicht unerklärlich; denn ebenso gut, wie sonst unbeständige höhere Oxydationsstufen durch Komplexbildung stabil wurden, konnte dies auch bei niedrigeren, unbeständigen der Fall sein.

C. Die Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Es bestand aber zwischen den experimentellen Ergebnissen Olssons und den in vorliegender Arbeit gemachten Erfahrungen über die Wertigkeitsbestimmung des Wolframs ein Widerspruch, der in Anbetracht einiger, bei anderen komplexen Metallcyaniden gemachter, älterer Beobachtungen[1]) zu weiteren Betrachtungen Veranlassung gab.

Während die Oxydation der Wolfram- und Molybdäncyanide mit Permanganat nach Olsson nur bis zu den fünfwertigen Metallen führte, wurden diese Elemente durch Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung unzweifelhaft bis zur Sechswertigkeit oxydiert. Olsson fand demgemäß, daß die Verbindungen $K_4[W(CN)_8] . 2H_2O$ aus ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung 2 Aequivalente Ag und die Verbindung $K_3[W(CN)_8] . 2^1{}_2H_2O$ 1 Aequivalent Ag abschieden nach der Formel:

$$W^{VI-X} + n_1Ag = W^{VI} + xAg + (n_1-x)\ Ag.$$

Er erhielt für $K_4[=(CN)_8] . 2H_2O$:

Angew. Sbst.	Gef. g Ag	Gef. % Ag	Ber. % Ag W^{IV}	Ber. % Ag W^{V}	Gef. x	Gef. n in WO
0,4630	0,1521	32,85	36,92	18,46	1,78	2,11
0,6457	0,2074	32,12	,,	,,	1,74	2,13
0,8322	0,2888	34,70	,,	,,	1,88	2,06
0,4220	0,1293	30,64	,,	,,	1,66	2,17

und für $K_3[W(CN)_8] . 2^1/_2H_2O$: $\frac{x = 1,22}{n = 2,39}$

[1]) Vergl. d. letzten Abschnitt dieses Teils.

Im Gegensatz zu Olsson hatten nun Rosenheim[1]) und seine Mitarbeiter in einer mit $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ ausgeführten Bestimmung nur 1 Aequivalent Ag auf 1 Mol. des Salzes erhalten und daraus geschlossen, daß das Molybdän fünfwertig sei:

	Ber. für Mo^V	Ber. für Mo^{IV}
0,5686 g Sbst. gaben 0,1202 g Ag = 21,13% Ag	21,77	43,54

Es ließ sich unschwer nachweisen, daß die Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung die Elemente tatsächlich bis zur Sechswertigkeit oxydierte. Entfernte man nämlich aus einer derartig behandelten Lösung das überschüssige Silber, so konnte man aus dem farblosen Filtrate die Wolfram- oder Molybdänsäure nach den üblichen Reaktionen fällen.

Da jedoch die Anwendbarkeit dieser Methode zur Wertigkeitsbestimmung in der Literatur[2]) stellenweise bestritten wurde, so wurde ihre Zuverlässigkeit zunächst geprüft. Zu diesem Zwecke wurde reines Wolfram und Molybdän, wie sie gegenwärtig für die Glühlampenindustrie hergestellt werden, angewandt. Diese käuflichen Metalle enthielten stets geringe Spuren von Oxyden, so daß erst in einer Durchschnittsprobe festgestellt werden mußte, wieviel Sauerstoff sie beim Erhitzen unter Ueberführung in WO_3 und MoO_3 überhaupt noch aufzunehmen vermochten. Von diesen Metallen wurden alsdann gewogene Mengen in einen Ueberschuß ammoniakalischer Silbernitratlösung eingetragen und das Reaktionsprodukt entweder im Bombenrohr oder im Niederdruckautoklaven mehrere Stunden auf etwa 140° erhitzt. Aus der Lösung wurde alsdann das ausgeschiedene metallische Ag unter häufigem Auskochen mit Ammoniak filtriert, gründlich ausgewaschen und im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht, oder es wurde nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, wobei niemals ein Rückstand blieb, als AgCl gefällt und gewogen. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte zeigten, daß die Resultate stets ein wenig zu hoch waren, jedoch keinen Zweifel an der Brauchbarkeit

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 65, 166 (1909).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 86, 88 (1914).

der Methode zur Wertigkeitsbestimmung der reinen Metalle aufkommen ließen. Bei je einem Versuch wurden geringe Mengen Kaliumcyanid zugesetzt, um festzustellen, ob etwa hierdurch die Resultate verändert würden:

1. Wolfram:

0,7283 g Sbst nahmen 0,1814 g O = 24,9 % O auf. (Ber. 26,08 %)

	Ber.	Diff. in Proz.
0,2234 g Sbst. gaben 0,7557 g Ag	0 7503	+ 0,72
0,1771 g Sbst. gaben 0,6047 g Ag	0,5948	+ 1,66
0 3949 g Sbst. gaben 1,7758 g AgCl	1,7624	+ 0,76
0,1975 g Sbst. und 0,27 g KCN: 0,8979 g AgCl	0,8812	+ 1,90

2. Molybdän:

0,4131 g Sbst. nahmen 0,1501 g O = 36,33 % O auf. (Ber. 50 %).

	Ber.	Diff. in Proz.
0,2125 g Sbst. gaben 1,0422 g Ag	1,0412	+ 0,10
0,1704 g Sbst. gaben 0 8402 g Ag	0,8349	+ 0,63
0,2073 g Sbst. gaben 1,4378 g AgCl	1,3496	+ 6,54
0,3279 g Sbst. und 0.3 g KCN. 2,2322 g AgCl	2,1347	+ 4,57

Die Werte waren offenbar, besonders bei der Anwesenheit der Cyanionen, zu hoch. Dies würde mit der in der erwähnten Literatur angegebenen Beobachtung übereinstimmen, daß sich nämlich beim Erhitzen unter Druck unlösliches Silbercyanamid $CN.NAg_2$ bilden könnte. Daher wurden gewogene Mengen chemisch reinen Kaliumcyanids mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im Bombenrohr unter denselben Bedingungen wie das Wolfram und Molybdän erhitzt und das Silber, welches sich in der Tat stets ausgeschieden hatte, bestimmt:

KCN: 0,6384 g Sbst. gaben 0.0030 g AgCl = 0,35 % Ag
0,6380 g „ „ 0,0412 g „ = 4,86 „ „

Es ergab sich also, daß die beiden, bisher untersuchten Fehlerquellen das Resultat der Wertigkeitsbestimmung übereinstimmend insofern beeinflußten, als stets zuviel Silber und damit eine zu niedrige Wertigkeitsstufe gefunden werden mußte.

Trotzdem konnte die Möglichkeit vorliegen, daß andere Operationen Fehlerquellen in die Bestimmung brächten, welche den wirklichen Befund ausgefallenen Silbers herabdrückten. So meinte Olsson, daß Silber in Ammoniak löslich sei. Es wurde deshalb fein verteiltes, molekulares Silber, dessen Silbergehalt vorher durch eine besondere Analyse ermittelt worden war, einmal mit ammoniakalischer Lösung unter beständigem Durchleiten von Sauerstoff, einmal aus dem unten erwähnten Grunde mit Ammoniak und reinem Kaliumhydroxyd im Bombenrohr erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeiten wurden auf Silber geprüft, gaben aber mit Salzsäure keinen Niederschlag; das zurückgebliebene Silber wurde beide Male in Salpetersäure gelöst, als AgCl gefällt und schließlich gewogen; es bestätigte sich nochmals, daß kein Silber in Lösung gegangen war:

Angew. Subst.	Erhalt. AgCl in g	Gef. % Ag	Direkt best. % Ag
0,2139 g Ag	0,2788	98,08	98,25
0,5377 g Ag + 0,5 gKOH	0,7024	98,31	98,25

Olssons Erklärung, daß metallisches Silber in Ammoniak löslich wäre und daher den Silberwert herabdrückte, konnte demnach nicht richtig sein. Das ausgeschiedene Silber mußte nach den beschriebenen Erfahrungen eher zu niedrige als zu hohe Werte für die Wertigkeit ergeben.

Nachdem so die Fehlerquellen festgestellt waren, wurde die angegebene Methode zunächst auf die von Hofmann und von der Heyde entdeckte Verbindung $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$ $6\,H_2O$ angewandt, von der durch Permanganattitrationen unzweifelhaft festgestellt war, daß sie vierwertiges Molybdän enthielt. Die ausgeschiedenen Mengen Silber ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte:

$K_4[Mo(OH)_4(CN)_4] \cdot 6\,H_2O$.

Angew. Sbst. in g	Gef. g AgCl	Gef. % Ag	Ber. % Ag für Mo^V	Ber. % Ag für Mo^{IV}
0,3984	0,1751	33,08	40,59	20,30
0,3955	0,1834	34,90	„	„
0,3190	0,1241	38,90	„	„
0,2432	0,1181	36,56	„	„
0,2128	0,1014	35,81	„	„

Wie ersichtlich, schwankten die Werte ziemlich und gaben merkwürdigerweise zu niedrige Prozentzahlen. Man müßte daraus folgern, daß eine noch unentdeckte Fehlerquelle vorhanden wäre; auf der starken Alkalität des Salzes konnte diese nicht beruhen, da der wegen dieser Unstimmigkeit mit den bisherigen Erfahrungen ausgeführte und oben bereits beschriebene Versuch mit Silber und Kaliumhydroxyd ein negatives Resultat ergab. Sämtliche Werte gruppierten sich jedoch um den für das vierwertige Element berechneten und ließen daher keinen Zweifel bestehen, daß die Verbindung wirklich vierwertiges Molybdän enthielt.

Nunmehr wurde dieselbe Methode auf das gelbe Molybdäncyanid $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ angewandt, und es wurden dabei die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate ermittelt:

$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$.

Angew. Sbst. in g	Gef. g AgCl	Gef. % Ag	Ber. % Ag für Mo^{IV}	Ber. % Ag für MoV
0,6586	0,2982	33,36	21,77	43,54
0,6365	0,2418	28,59	,,	,,
0,6949	0,2150	23,28	,,	,,
0,6663	0,2258	25,51	,,	,,
1,1416	0,4195	27,65	,,	,,

Die vorliegenden Ergebnisse schwankten ebenfalls stark, sprachen aber unzweifelhaft für fünfwertiges Molybdän und gegen die Anwesenheit vierwertigen Molybdäns, die Olsson angenommen hatte.

Für das von mir entdeckte Wolframcyanid $K_4[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ ergaben sich natürlich ganz entsprechende Werte, die aber viel weniger differierten:

$K_4[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$

Angew. Sbst. in g	Gef. g AgCl	Gef. % Ag	Bnr. % Ag für WV	Bnr. % Ag für WIV
0,6258	0,2020	23,74	18,46	36,92
0,2666	0,0809	22,84	,,	,,
0,2566	0,0889	26,07	,,	,,
0,4219	0,1475	25,71	,,	,,

Man konnte also aus diesen Befunden folgern, daß die Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung durch

welche nachgewiesenermaßen das Wolfram und Molybdän bis zur Sechswertigkeit oxydiert wurde, Werte ergab, die meist um den Bruchteil einer Valenz höher waren, als sie durch die Titration mit Permanganat gefunden wurden. Da man nach unseren bisherigen Anschauungen Bruchteile von Valenzen nicht kannte, so mußte man die zu hohen Werte den ermittelten Fehlerquellen der Methode zuschreiben und zu dem Ergebnis kommen, daß in den Cyaniden $K_4[W(CN)_8] . 2\,H_2O$ und $K_4[Mo(CN)_8] . 2\,H_2O$ das Wolfram und Molybdän fünfwertige Elemente wären.

In diesem Falle müßten in der von Olsson unzweifelhaft dargestellten, höher oxydierten Verbindung $K_3[W(CN)_8] . 2^1/_2\,H_2O$ und in ihrem von ihm noch nicht in fester Form isolierten, analogen Molybdänsalz das Wolfram und Molybdän nicht, wie er annahm, fünfwertig, sondern höher als fünfwertig sein. Wären die Elemente sechswertig, so dürften ihre Verbindungen, die Permanganat nicht mehr entfärbten, auch aus ammoniakalischer Silbernitratlösung kein Silber freimachen. Da die Salze bisher sehr schwer zugänglich waren, so wurden statt ihrer Lösungen von $K_4[W(CN)_8] . 2\,H_2O$ und $K_4[Mo(CN)_8] . 2\,H_2O$ mit Permanganat gerade bis zur vollständigen Oxydation titriert und unter Ausschluß des Tageslichts sofort mit ammoniakalischer Silbernitratlösung unter Druck erhitzt. Die hierbei erhaltenen Werte wurden in folgender Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Angew. Menge in g	Gef. g AgCl	Gef. % Ag	Ber. % Ag für
$K_4[W(CN_8] . 2H_2O$	0,6240	0,1000	12,06	W^V : 18,46
	0,5746	0,0749	9,81	
$K_4[Mo(CN)_8] . 2H_2O$	0,6285	0,0642	7,69	Mo^V
	0,5669	0,0629	8,35	21,77
	0,6577	0,0931	10,65	

Es gelang uns zum Schluß noch, kleine Mengen des von Olsson entdeckten Salzes $K_3[W(CN)_8] . 2^1/_2\,H_2O$ und des von ihm zwar angedeuteten, aber noch nicht beschriebenen,

entsprechenden Molybdänsalzes[1]) in fester Form zu isolieren. Die Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung auf sie ergab die folgenden Werte:

$K_3[W(CN)_8] \cdot 2^1/_2\ H_2O$:
0,5631 g gaben 0,0944 g Ag = 16,77% Ag
(Ber. für W^V: 19,46% Ag).

$K_3Mo[(CN)_8] \cdot 2^1/_2\ H_2O$ (?):
0,6387 g gaben 0,0734 g Ag = 11,49% Ag
(Ber. für Mo^V: 23,13% Ag).

Diese Salzlösungen reduzierten also ebenfalls Silbernitrat, schieden aber nur soviel metallisches Silber aus, daß einem Atom Wolfram oder Molybdän keinesfalls ein Aequivalent, sondern ungefähr $^1/_2$ Aequivalent entsprach. Da die Bestimmungen erfahrungsgemäß zu hohe Werte gaben, da ferner die Lösungen der höher oxydierten Salze durch Licht sofort reduziert wurden, so war man zu der Behauptung berechtigt, daß das Verhalten gegen Silbernitrat zwar nicht vollständig aber doch in naher Uebereinstimmung mit dem gegen Permanganat stände.

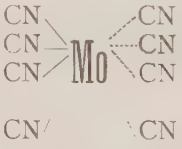
Meine experimentellen Befunde wichen so wesentlich von den Annahmen Olssons ab, daß ich trotz seiner Entdeckung der höher oxydierten Salze bei der schon mit Vorbehalt in der vorläufigen Mitteilung gemachten Annahme bleiben mußte, daß in den Verbindungen $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ und $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ die Metalle Wolfram und Molybdän sich nicht wie vierwertiges und in den Verbindungen $K_3[W(CN)_8] \cdot 2^1/_2H_2O$ und wahrscheinlich $K_3[Mo(CN)_8] \cdot 2^1/_2H_2O$ nicht wie fünfwertige Elemente verhielten; dagegen berechtigten die Versuche nicht dazu, mit Bestimmtheit zu sagen, daß die Metalle in den erstgenannten Verbindungen vollständig fünfwertig und in den höher oxydierten vollständig sechswertig wären.

[1]) Durch Behandlung einer mit Permanganat oxydierten Lösung von $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ mit $AgNO_3$ und KCl erhielt ich, wie Olsson beim Wolfram, die entsprechende Molybdänlösung, die sich selbst beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Dunkeln zersetzte und nur durch viel Alkohol ausgefällt werden konnte.

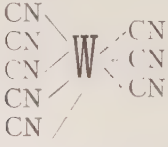
D. Schlußbetrachtung.

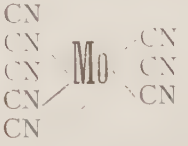
Es fragte sich nun, ob man nicht irgend eine Stütze für die Erklärung dieser offenbaren Anomalie hätte, und ob in der Literatur vielleicht schon andere Beobachtungen vorhanden wären, die sich mit diesen Tatsachen in Einklang bringen ließen.

Nach den bekannten Anschauungen A. Werners[1]), die erst zu einer Systematik der komplexen Verbindungen in der organischen Chemie geführt hatten, bestanden neben den elektrochemisch nachweisbaren Valenzen der Elemente, die Werner als „Hauptvalenzen" bezeichnete, sogenannte „Nebenvalenzen", welche scheinbar gesättigte Moleküle miteinander verknüpften. So enthielten die von mir entdeckten Wolframcyanidanionen $[W(CN)_8]^{''''}$, also z. B. das Kaliumsalz $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, und die entsprechenden Molybdäncyanidanionen $[Mo(CN)_8]^{''''}$ neben 4 Hauptvalsnzen noch 4 Nebenvalenzen nach dem Schema:



und die von Olsson entdeckten höherwertigen Verbindungen, z. B. $K_3[W(CN)_8] \cdot 2^1/_2H_2O$, neben 5 Hauptvalenzen 3 Nebenvalenzen:





Obgleich die Nebenvalenzen bisher elektrochemisch niemals zum Ausdruck kamen, so waren sie doch, wie die neuesten Untersuchungen Werners[2]) über die optisch aktiven anorganischen Verbindungen gezeigt hatten, vollständig wesensgleich mit den Hauptvalenzen und könnten daher in ihrer Betätigung Bruchteile einer Hauptvalenz dar-

[1]) A. Werner, „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie" aus der Sammlung „Die Wissenschaft", Bd. 8. (Vieweg, Braunschweig.)

[2]) Die Naturwissenschaften, 2, 4 (1914).

stellen, wobei ich aber von der Frage, ob mit der Valenzbetätigung irgend eine Energie verknüpft wäre, ganz absehen möchte. Im allgemeinen hatte man bisher irgendwelche Umsetzungen, bei welchen sich die Nebenvalenzen in gleicher Weise wie die Hauptvalenzen betätigten, noch nicht entdeckt. Wenn jedoch die durchaus mögliche Hypothese, daß Nebenvalenzen Bruchteile der Betätigung von Hauptvalenzen überhaupt äußern könnten, auch nur einige Wahrscheinlichkeit hätte, so müßte sich diese Betätigung offenbar gerade bei den behandelten Wolfram- und Molybdän-8-Cyaniden am deutlichsten zeigen, da bisher keine anderen, stärker komplexen Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Nebenvalenzen bekannt waren.

Bei der Oxydation mit Permanganat wurden, wie Olsson im Gegensatz zu meiner früheren Beobachtung richtig gezeigt hatte, die Anionen $[W(CN)_8]''''$ und $[Mo(CN)_8]'''$ in die $[W(CN)_8]'''$ = und $[Mo(CN)_8]'''$ = Anionen übergeführt. Es wurde also der Wolfram- oder Molybdäncyankomplex nicht zerstört, sondern es wurde ihm nur eine Hauptvalenz zugeführt und wenn man die Annahme machte, daß das Wolfram in der höher oxydierten Reihe der Hauptvalenz entsprechend fünfwertig wäre, so müßte es in der ersten Reihe naturgemäß vierwertig sein.

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung dagegen wurde der Komplex nachgewiesenermaßen unter Bildung von Wolfram- und Molybdänsäure vollständig zerstört, so daß sich hier die Betätigung der nur durch Nebenvalenzen gebundenen Gruppen zeigen konnte. Tatsächlich sprachen die hier mit der sorgfältig geprüften Methode erhaltenen Werte dafür, daß die „zentralen" Metallatome W und Mo in den Anionen $[W(CN)_8]''''$ und $[Mo(CN)_8]''''$ höher als vierwertig und in den Anionen $[W(CN)_8]'''$ und $[Mo(CN)_8]'''$ höher als fünfwertig sein mußten, daß sie aber nicht gerade vollständig fünf- oder sechswertig zu sein brauchten.

Ich glaube daher, bewiesen zu haben, daß die Anomalie in der Wertigkeitsbestimmung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nicht auf etwaige Fehler der Methode beruht, und in Uebereinstimmung mit der in der früheren Mitteilung gemachten

Annahme, allerdings mit großer Vorsicht, die Hypothese aufstellen zu können, daß diese Anomalie durch eine Betätigung der Nebenvalenzen hervorgerufen wird, und daß 4 Nebenvalenzen CN etwa 1 Hauptvalenz entsprechen.

Man könnte nun behaupten, daß dann das bereits mehrfach erwähnte Molybdänoxycyanid $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4] . 6\,H_2O$ gleichfalls Anomalien bei der Wertigkeitsbestimmung mit Silbernitrat zeigen müßte; einer solchen Behauptung wäre jedoch entgegenzusetzen, daß dem „Zentralatom" in diesem Falle nicht 8, sondern nur 4 CN'-Jonen angelagert und die anderen 4 durch OH'-Jonen ersetzt wären, die andere Eigenschaften als die CN'-Jonen hätten und daß außerdem dieses Salz die durchaus nötige Vorbedingung der starken Komplexität nicht besäße, sondern im Gegenteil sehr unbeständig und in wässeriger Lösung hydrolytisch spaltbar wäre. Es besteht aber immerhin die Möglichkeit, daß die zu niedrigen Silberwerte zu einer ähnlichen Hypothese, wie ich sie eben aufgestellt habe, führen könnten.

Für meine oben dargelegte Annahme schien außerdem besonders die Tatsache zu sprechen, daß ähnliche Anomalien, wie sie bei den gelben Wolfram- und Molybdäncyaniden auftreten, auch bei anderen beständigen Metallcyaniden schon mehrfach behandelt worden sind. So hatte man bei der Oxydation[1]) vom gelben zum roten Blutlaugensalz unter intermediärer Anlagerung von Sauerstoff und nachheriger Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung einer instabilen Eisenperoxydverbindung angenommen. Rotes Blutlaugensalz wiederum reduzierte sich beim Stehenlassen in alkalischer Lösung von selbst zum gelben Blutlaugensalz, obgleich sonst die Verbindungen des dreiwertigen Eisens wesentlich stabiler als die des zweiwertigen zu sein pflegten. Aehnliche Anomalien zeigten auch die Cyanide des Cobalts[2]) und Chroms.[3]) So oxydierte sich das Cobaltcyanid $K_4[Co(CN)_6]$ ebenfalls unter Bildung eines nachher zerfallenden, intermediären Superoxydes zu dem beständigen $K_3[Co(CN)_6]$.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 84, 194 (1913).
[2]) Ber. 33, 1740 (1900).
[3]) J. f. prakt. Chem. (2), 31, 169 (1885).

Alle diese Cyanide zeigten ferner eine große Additionsfähigkeit anderen Salzen gegenüber. So hatte Olsson die Doppelverbindung $K_3[W(CN)_3] . KCl . 5 H_2O$ gefunden; auch das gelbe und rote Blutlaugensalz bildeten eine große Anzahl wohl charakterisierter Doppelkomplexverbindungen, z. B. $K_4[Fe(CN)_6] . 3 Hg(CN)_2 . 4 H_2O$;[1]) $K_3[Fe(CN)_6] . KJ$;[2]) $Pb_3[Fe(CN)_6]_2 . Pb(NO_3)_2 . 12 H_2O$.[3]) Beim Mangan sei nur an die Verbindungen $K_4[Mn(CN)_6] . 2 KCl$ und $K_4[Mn(CN)_6] . 2 KJ$ erinnert.[4])

Alle diese bisher noch nicht einheitlich zusammengefaßten Tatsachen sind offenbar nur auf die Valenzverhältnisse des zentralen Metallatoms zurückzuführen. Sie wurden hier nur angeführt, um zu beweisen, daß bei den bekannten Verbindungen dieser Gruppe Erscheinungen auftreten, die möglicherweise eine Handhabe bieten könnten, um den Begriff der Nebenvalenz schärfer zu definieren.

[1]) Ann. 35, 356 (1840).
[2]) Ann. 29, 323 (1839).
[3]) J. f. prakt. Chem. (2), 39, 455 (1889).
[4]) Ann. Chim. Phys. (5), 24, 187 (1881).

Zusammenfassung.

1.

In der Einleitung wurde ein Ueberblick über die bisher erhaltenen Verbindungen des niedrigwertigen Wolframs gegeben und die beim verwandten Molybdän mit Erfolg benutzten Methoden zur Darstellung von Doppel- und Komplexverbindungen der niedrigeren Wertigkeitsstufen zusammengestellt.

2.

Diese Methoden wurden beim Wolfram erprobt.

Bei Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Wolframatlösungen ging die Reduktion bis zur Fünfwertigkeit; aus der erhaltenen Flüssigkeit konnte ich durch Pyridin die Verbindung $W^{V}(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ isolieren.

Durch Reduktion salzsaurer Wolframlösungen mit Zink erhielt Olsson Verbindungen des dreiwertigen Wolframs. Das von ihm beschriebene Salz $K_3W_2Cl_9$ wurde dargestellt und analysiert; die Darstellungsmethode dieses Salzes wurde von mir verbessert.

Zur Gewinnung konzentrierter Lösungen des dreiwertigen Wolframs wurde die in konzentrierter Salzsäure leicht lösliche Kieselwolframsäure kathodisch reduziert.

3.

Durch Einwirkung von Cyaniden auf Lösungen des dreiwertigen Wolframs wurde eine Reihe von Salzen mit dem stark komplexen Anion $[W(CN)_6]'''$ dargestellt; es wurden so erstmalig erhalten und beschrieben die Verbindungen:

$Cd[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$
$[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$
$[Cd(NH_3)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$
$K_4[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$
$Tl_4[W(CN)_8]$
$H_4[W(CN)_8] \cdot 6\,1/2\,H_2O$

Auch aus dem fünfwertigen $W(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ erhielt ich diese Verbindungen.

4.

Die Wertigkeitsbestimmung des Wolframs durch Titration mit Permanganat ergab, daß es sich in diesen Cyaniden, wie bei der entsprechenden Molybdänverbindung bereits gefunden war, entgegen den Forderungen der Formel scheinbar fünfwertig erhielt.

Da von anderer Seite (Olsson) nach Vollendung vorliegender Versuche hiervon abweichende Ergebnisse veröffentlicht worden waren, wurde die Wertigkeit des Wolframs sowohl in dem von mir entdeckten Cyanid $K_4[W(CN_8)] \cdot 2\,H_2O$, als auch in der zuerst von Olsson beschriebenen, höher oxydierten Verbindung $K_3[W(CN)_8] \cdot 2\,1/2\,H_2O$ und den analogen Molybdänsalzen mit Hilfe ammoniakalischer Silbernitratlösung und in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben gefunden, daß das Wolfram und Molybdän in den erstgenannten Verbindungen mehr als vierwertig und in den höher oxydierten Cyaniden mehr als fünfwertig sich verhielten. Die Methode wurde einer sorgfältigen, experimentellen Kritik unterworfen.

In der Diskussion dieser Ergebnisse, zu der auch einige an anderen komplexen Metallcyaniden gemachte Beobachtungen herangezogen wurden, wurde die Möglichkeit erwogen, ob diese Anomalie auf einer Bestätigung der Nebenvalenzen (nach Werner) in den komplexen Jonen beruhen könnte.

Vorliegende Arbeit wurde im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. Rosenheim in der Zeit vom September 1913 bis August 1914 unternommen.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Rosenheim für die stets so überaus liebenswürdig gewährte, wertvolle Unterstützung auf das herzlichste zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Ernst, Eitel, Eduard Dehn, wurde am 11. April 1892 zu Berlin als Sohn des Gärtnereibesitzers Eduard Dehn und seiner am 21. Oktober 1914 verstorbenen Ehefrau Johanna, geb. Gutzmer, geboren. Ich bin evangelisch. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Luisenstädtischen Gymnasium zu Berlin, das ich nach neunjährigem Besuch Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der hiesigen Friedrich-Wilhelms-Universität dem Studium der Mathematik und exakten Naturwissenschaften zu widmen.